



УДК 628.163

Синтез высокоэффективных сорбентов из скорлупы грецкого ореха

Темирханов Б.А., Султыгова З.Х., Арчакова Р.Д., Медова З.С.-А.

ФГБОУ ВПО «Ингушский государственный университет», Назрань

Поступила в редакцию 22.03.2012 г.

Аннотация

Черная зола скорлупы грецкого ореха, полученная при ее сжигании при недостатке кислорода, обладает сорбционной активностью. На основе ее был получен сорбент, способный улавливать нефтепродукты. Емкость его составляет 1-2 г/г, но эффективность очистки может достигать 90%. Черная зола скорлупы грецкого ореха обладает превосходными сорбционными свойствами и не уступает по качеству лучшим маркам активированного угля. Обработку поверхности воды или сточных вод предлагаемым сорбентом осуществляют при 0-100 °С. Регенерацию использованного сорбента проводят его обработкой углеводородными растворителями (бензин, керосин и т.п.) или органическими растворителями (спирты и т.п.) или их смесями.

Ключевые слова: сорбция, уголь, нефть, вода, экология

The black ash walnut shell, obtained by burning it with a lack of oxygen, has a sorption activity. On the basis of it was received by the sorbent capable to catch oil. Its capacity is 1-2 g / g, but the cleaning efficiency can reach 90%. The black ash walnut shell has excellent absorption properties and is not inferior in quality to the best brands of activated carbon. Surface treatment of water or wastewater proposed sorbent was carried out at 0-100 ° C. Regeneration of used sorbent spend its processing hydrocarbon solvents (gasoline, kerosene, etc.) or organic solvents (alcohols, etc.) or mixtures thereof.

Keywords: sorption, coal, oil, water and ecology

Введение

В качестве материалов при производстве сорбентов для поглощения нефти и нефтепродуктов задействовано значительное множество видов растительного и природного сырья: лужга гречки и подсолнечника, шелуха овса и риса, черная скорлупа грецкого ореха, кукурузные початки (отходы), отходы переработки трав, солома, камышовая сечка, соцветия тростника. Использование всех материалов, являющихся потенциальным местным сырьем для производства сорбентов, позволяет увязать ликвидацию отходов сельскохозяйственного производства с природоохранной деятельностью [1].

Имеющаяся в патентной литературе информация показывает, что удаление нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и из сточных вод осуществляется сорбцией скорлупы грецкого ореха, карбонизированных в среде воздуха при 450-600°C при давлении 200-759 мм рт. ст. или в среде азота при 550-650 °С. Согласно изобретению поставленная цель достигается способом удаления нефти и

нефтепродуктов с поверхности воды и из сточных вод путем адсорбции сорбентами из скорлупы, подвергнутой термической обработке, с последующей регенерацией сорбента [2].

Сорбент на основе скорлупы грецкого ореха является пористым материалом, состоящим из 5-10 % оксида кремния и 80-90 % углерода (по массе). Натурные испытания сорбентов проводились на различных очистных сооружениях и на открытых водоемах при плановых и аварийных работах [3].

Эксперимент

Получение сорбентов. Для получения сорбентов с разным соотношением $\text{SiO}_2:\text{C}$ была отобрана партия скорлупы грецкого ореха.

После соответствующей помывки 10%-й серной кислотой с последующей промывкой дистиллированной водой отмытую партию скорлупы сжигали в муфельной печи в атмосфере воздуха для удаления летучих веществ, при температуре 400 – 500 °С в интервале 30 и 60 мин, так как при этой температуре по данным литературного источника идет формирование центров адсорбции.

На стадии карбонизации формируется каркас будущего активного угля - первичная пористость и прочность [4].

По данным термического анализа основная часть органической составляющей скорлупы ореха удаляется уже при температуре 400 - 500 °С.

Необходимой частью карбонизованных органических веществ является определение содержания углерода, так как от содержания углерода зависит степень очистки воды от нефти и нефтепродуктов. С этой целью нами были проведены исследования на содержание углерода в синтезированных сорбентах.

Исследование сорбентов на содержание углерода. С целью определения содержания углерода и зольности полученного сорбента проведена их термическая обработка при 800°С длительность обработки составила 2 часа. При этой температуре происходит полное сжигание углерода, и практически остается белая зола карбонизованной скорлупы. Данные о режимах получения сорбентов с разным соотношением $\text{SiO}_2:\text{C}$ сведены в табл. 1.

Таблица 1. Режимы получения сорбентов

№	Температура карбонизации, °С	Время карбонизации, мин	Содержание углерода, %	Зольность, %
1	400	30	95	2.5
2	400	60	90	4
3	500	30	80	10
4	500	60	60	10

Как видно из табл. 1 наиболее эффективным является уголь под № 1. Для дальнейших исследований по очистке воды от нефти был выбран сорбент с наиболее высоким содержанием углерода, т.е сорбент, полученный при 400°С в интервале 30 минут. Как известно, основным показателем, характеризующим эффективность сорбентов, является их сорбционная емкость, то есть способность поглощать максимально возможное количество сорбата единицей массы сорбента [5].

С этой целью были проведены исследования полного поглощения сорбентами нефти и нефтепродуктов (бензин).

Существующие некоторые методики определения сорбционной емкости различных материалов требуют значительных времен затрат, что создает определенные неудобства как при проведении экспериментальных исследований, так и при сравнительном тестировании различных сорбентов.

Исследование поверхностной емкости полученных сорбентов по нефти и нефтепродуктам. В работе оценка эффективности исследуемых сорбентов определялась согласно ТУ 214-10942238-03-95[6].

Полученные результаты определения сорбционной емкости сорбентов сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Полная сорбционная емкость сорбентов

Сорбент, полученный при:	Время сорбции	Полная сорбционная емкость, г/г	
		по нефти	по бензину
400 ⁰ С	1 час	0.38	0.21
	2 часа	0.56	0.17
	сутки	0.82	0.22
500 ⁰ С	1 час	0.32	0.18
	2 часа	0.36	0.20
	сутки	0.72	0.20

В проведенных нами определениях нефтеемкости в течение часа 1 г сорбента способен поглотить 0,38 г нефти при дальнейшем увеличении с повышением времени сорбции. Сорбционная емкость по бензину также повышается с увеличением времени сорбции. Были изучены кинетические зависимости сорбционной емкости синтезированного сорбента. Такая зависимость приведена на рис. 1.

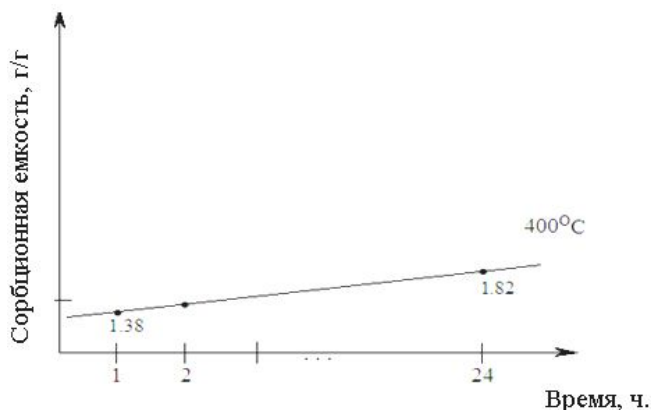


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости сорбента от времени

Как показывает данные табл. 2 полная сорбционная емкость полученного угля очень низкая, что не позволит использовать их для сбора разлитых нефти и нефтепродуктов, однако, как известно из литературных источников применение карбонизованных углеродсодержащих веществ, при очистке сточных вод является наиболее эффективным сорбционным методом.

Исследование динамической емкости сорбентов. Синтезированные сорбенты близки по характеристикам к осветляющим активным углям типа ОУ и их зарубежным аналогам. После дополнительной обработки (гранулирование,

химическое модифицирование) из активных углей могут быть получены высококачественные сорбенты, аналогичные по параметрам активным углям типа БАУ, АГ, КАД.

Для контроля за качеством полученного активного угля также необходимы тщательные исследования по требованиям, предъявляемым к активированным углям, например, суммарной пористости по ГОСТ 17219-71 и определения адсорбционной активности угля по метиленовому голубому в соответствии с ГОСТ 4453-74.

С целью определения возможности очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов с помощью сорбентов изучены их сорбционные характеристики в динамических условиях путем фильтрации очищаемого раствора через неподвижный слой адсорбента. При определении характеристик сорбции в динамических условиях нами учитывались скорость пропускания воды и концентрация нефти в очищаемой воде.

Исходную концентрацию нефти в воде определяли гравиметрическим методом [7], основанной на выделении нефтепродуктов из воды экстракцией их гексаном, хроматографическом отделении нефтепродуктов от соединений других классов в колонке, заполненной окисью алюминия.

Исследования эффективности сорбентов оценивались для воды, загрязненной нефтью концентрацией: 23,5 мг/л. Предварительно были проведены исследования по оценке степени очистки вод в зависимости от скорости пропускания через слой неподвижного сорбента. Объемная скорость пропускания воды через неподвижный слой сорбента составила (6, 15 и 32 мл/мин).

Колонку высотой 50 см и диаметром 3 см (рис. 2) наполняли сорбентом высотой 20 см, исходный раствор подавали сверху, и он самотеком проходил через слой сорбента.

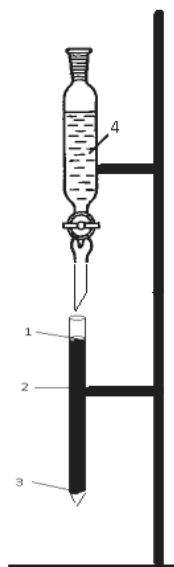


Рис. 2. Установка для фильтрации загрязненной воды через неподвижный слой сорбента: 1,3 – прокладки из стекловолокна, 2- сорбент, 4-загрязненная вода

Очищенную воду собирали в сборник порциями по 250 мл. На выходе из колонки вода прозрачная – соответствует шрифту ГОСТ 3551-46, очищенная вода не имеет запаха. Остаточное содержание малых количеств нефти в воде приводит к

применению инструментальных методов анализа. Определить эту концентрацию гравиметрическим методом уже невозможно.

Он используется, как правило, при анализе сильно загрязненных проб и не может использоваться при анализе проб, содержащих нефтепродукты на уровне ПДК, поскольку нижняя граница диапазона измерений составляет 0,3 мг/дм³ при объеме анализируемой пробы 3-5 дм³. Предельно допустимые концентрации (ПДК) нефти для воды хозяйственно-питьевого 0,05 мг/л.

Основными методами количественного химического анализа применяемыми в настоящее время при определении нефтепродуктов в водах являются гравиметрический, ИК-спектроскопический, газохроматографический и флуориметрический.

С этой целью нами был проведен анализ воды на остаточное содержание нефти в воде флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат - 02».

Полученные данные о концентрации нефти в очищенной воде приведены в таблице 3. Полученные данные свидетельствуют о том, что концентрация нефти в воде находится ниже уровня ПДК при фильтрации воды со скоростью 6 и 15 мл/мин (выбрана объемная скорость фильтрации).

При высокой скорости фильтрации 35 мл/мин. концентрация нефти составляет 0,25 мг/л, что ниже ПДК для вод рыбохозяйственного назначения ПДК которого равен 0,5 мг/л.

Таблица 3. Концентрация нефти в воде

Наименование сорбента	Концентрация нефти в воде при различных скоростях фильтрования, мг/л		
	6 мл/мин	15 мл/мин	35 мл/мин
Сорбент, полученный при 400 °С в течение 30 мин	0.045	0.07	0.25

При очистке воды скорость фильтрации играет важную роль, так как продолжительность контакта воды с сорбентом составляет секунды, и очень важно, чтобы за это короткое время вода успела полностью очиститься от нефти. Зависимость очистки загрязненной воды от скорости фильтрования показана на рис. 3.

Под химической регенерацией понимают обработку сорбента жидкими или газообразными органическими или неорганическими реагентами при температуре, как правило, не выше 100°C. Регенерация вышеперечисленных сорбентов химическими способами экономически нецелесообразна, так как требует затрат большого объема реагентов, а также становится проблемой дальнейшая переработка образующихся отходов.

С целью очистки загрязненного угля были подобраны наиболее эффективные и более дешевые. Регенерацию использованного сорбента проводили смешиванием отработанного сорбента с бензином, после его очистки сорбент подвергнут термообработке при 500°C для полного удаления нефтепродуктов. Таким образом, было установлено, что благодаря высокой прочности его можно многократно регенерировать.

Отдельно следует отметить результаты по сорбционным характеристикам сорбента на основе карбонизованной скорлупы грецкого ореха. Являясь продуктом переработки отходов растительного сырья, сорбент обеспечивает высокую степень очистки вод от нефтепродуктов.

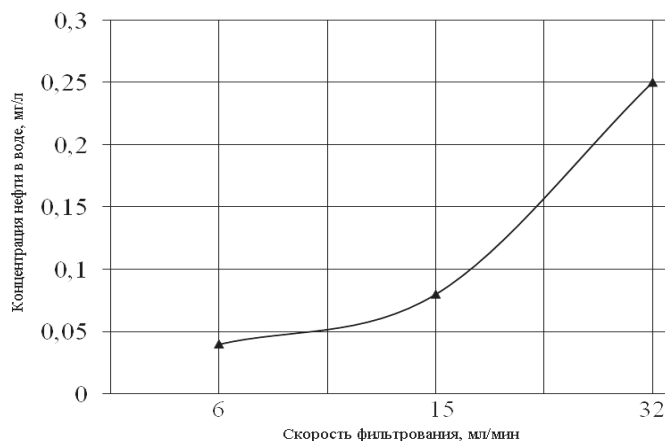


Рис. 3. Зависимость очистки загрязненной воды от скорости фильтрации через слой сорбента с исходной концентрацией 23,5 мг/л

Другое очевидное преимущество этого сорбента перед широко применяемыми для очистки воды от органических загрязнений активированными углями связано с аэрацией вод.

Дело в том, что поверхностные стоки насыщены воздухом. Наличие растворенного воздуха приводит к спонтанному выделению микропузырьков на флуктуациях кристаллической решетки углерода, накопление которых дезактивирует активные центры сорбции активированного угля. Именно по этой причине, необходимой степенью очистки воды в случае применения фильтра с активированным углем является деаэрация (обезгаживание). Кроме того, имеет место процесс коагматирования активированного угля коллоидными и мелкодисперсными примесями, которые на сорбентах рисовой лузги не задерживаются [4].

Возможность применения фильтра с сорбентом на основе карбонизованной скорлупы грецкого ореха на завершающем этапе первой стадии очистки определяется не только относительно высоким удельным весом самого сорбента, но и содержанием углерода, что придает ему прочность и термическую устойчивость.

Исследования в области физической адсорбции нефтепродуктов на углеродных сорбентах позволяют выявить основные требования к параметрам их пористой структуры. Это такие характеристики как максимальное развитие объема микропор (предпочтительно супермикропор с $r > 0,6 - 0,7$ нм) и мезопор ($r = 2,0 - 2,5$ нм). В настоящее время совершенствование углеродных сорбентов путем выбора сырья и режимов технологической переработки практически исчерпан. Дальнейшее усиление поглотительных свойств сорбентов по отношению к органическим веществам, содержащимся в воде, непосредственно связано с направленным изменением их поверхностных свойств [8].

Обсуждение результатов

Эффективное удаление из воды нерастворенных, диспергированных нефтепродуктов достигается также благодаря способности примеси к адгезии на поверхности фильтрующего материала. Поэтому нефтяные сорбенты, физико-химические свойства которых удовлетворяют техническим требованиям для

фильтрующих загрузок, могут применяться для удаления нефтепродуктов из сточных вод на стадии фильтрования.

Синтезированные нами угли, используемые на стадии глубокой доочистки, обеспечивают возможность удаления растворенных нефтепродуктов в случае соответствия параметров пористой структуры сорбента размерам молекул примеси. Активные угли можно применять в качестве фильтрующей загрузки, если их физико-химические свойства удовлетворяют требованиям для таких материалов.

В сточных водах нефтепродукты могут находиться в свободном, связанном и растворенном состояниях. Крупнодисперсные, свободные нефтепродукты удаляются в результате отстаивания. Для удаления мелкодисперсных и связанных нефтепродуктов традиционно используют флотационные способы очистки, методы электрокоагуляции и электрофлотации. В результате этих процессов в воде остаются нефтепродукты до 20 мг/л. Более глубокая очистка от мелкодисперсных, особенно эмульгированных, нефтепродуктов до 10 мг/л достигается в процессах фильтрования. Удаление растворенных примесей до 0,5 – 1 мг/л происходит на стадии сорбционной доочистки.

Заключение

Анализ результатов по динамической сорбции нефтепродуктов показал, что максимальная сорбция достигается при использовании сорбента полученного при 400°C в интервале 30 минут.

Оптимизированы температурные режимы получения сорбента из скорлупы грецкого ореха с разным содержанием углерода, общим для всех этих материалов является гидрофобность и олеофильность их поверхности.

Определена полная сорбционная емкость сорбентов по нефти и нефтепродуктам.

Изучены процессы адсорбционной емкости сорбентов в динамических условиях. Определены эффективность сорбции, удельная емкость сорбентов.

Показано, что исследуемые сорбенты можно повторно возвращать в технологический цикл очистки.

Установлено, что при использовании активированных углей для очистки вод от нефтепродуктов имеет место процесс коагулирования коллоидными и мелкодисперсными примесями, необходимым при этом является проведение деаэрации.

Список литературы

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1998. – С. 310.
2. Патент РФ № 2031849. Способ извлечения нефти и нефтепродуктов из воды. Бюлл. изобр. № 9, 1995.
3. Глазков О.В., Глазкова Е.А. Адсорбция нефтепродуктов из водных эмульсий на многослойном адсорбенте. // Нефтехимия. М. 2001. Ч.1. №1. С. 65-67.
4. Темирханов Б.А., Темердашев З.А., Елецкий Б.Д., Шпигун О.А. Оценка эффективности использования некоторых сорбентов при очистке поверхностных вод от нефти и нефтепродуктов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. № 5. С. 22-23.

5.Набаткин А.Н., Хлебников В.Н. Применение сорбентов для ликвидации нефтяных разливов. Нефтяное хозяйство. 2000. № 11. С. 61.

6.Каменшиков Ф.А., Богомольный Е.И.. Нефтяные сорбенты. Москва – Ижевск. 2005. с 268.

7.Сборник методик и инструктивных материалов по определению вредных веществ для контроля источников загрязнения окружающей среды. Часть 5. Краснодар. 1996. с 128.

8.Химия промышленных сточных вод./ Под ред. А.Рубина. Пер. с англ.-М.: Химия, 1983. С. 125-130.

Темирханов Багаудин Ахметович – к.х.н., ст. преподаватель кафедры химии Ингушского государственного университета, Назрань

Султыгова Захират Хасановна – д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии, проректор по научной работе Ингушского государственного университета (ИнГГУ), Назрань.

Арчакова Раиса Джабраиловна – к.т.н., профессор кафедры химии ИнГГУ, Назрань

Медова Зухра Сейт-Ахмедовна. – студентка ИнГГУ, Назрань

Temirkhanov Bagaudin A – the Senior Lecturer, chair of Chemistry of the Ingush State University, Nazran, e-mail: baga@inbox.ru

Sultygova Zahirat H – Doctor of Science the professor, managing chair of Chemistry, Vice Rector for Research of the Ingush State University, Nazran

Archakova Raisa D – the professor of chemistry of the Ingush State University, Nazran

Medova Zuhra S-A – Student Ingush State University, Nazran